

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------|---------------|--|----|---------------|------------------------------|----|---------------|---------------------------|----|---------------|------------------------|----|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 5 : C09C 1/00 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/08237 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. April 1993 (29.04.93) | | | | | | | | | | | | |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02351</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Oktober 1992 (12.10.92)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:</p> <table> <tr><td>P 41 34 600.9</td><td>18. Oktober 1991 (18.10.91)</td><td>DE</td></tr> <tr><td>P 41 38 376.1</td><td>22. November 1991 (22.11.91)</td><td>DE</td></tr> <tr><td>P 42 12 119.1</td><td>10. April 1992 (10.04.92)</td><td>DE</td></tr> <tr><td>P 42 15 276.3</td><td>9. Mai 1992 (09.05.92)</td><td>DE</td></tr> </table> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter Str. 250, Postfach 4119, D-6100 Darmstadt (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : BAUER, Gerd [DE/DE]; Barbarastr. 12 b, D-8752 Kleinostheim (DE). OSTER-RIED, Karl [DE/DE]; Messeler Weg 20 B, D-6110 Dieburg (DE). SCHMIDT, Christoph [DE/DE]; Am Flachland 26, D-6233 Kelkheim (DE). VOGT, Reiner [DE/DE]; Adolf-Damaschke-Str. 14, D-6102 Pfungstadt (DE). KNIESS, Helge-Bettina [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Str. 10, D-6109 Weiterstadt (DE). UHLIG, Michael [DE/DE]; Rappmühlstr. 37 A, D-6108 Weiterstadt 3 (DE). SCHUL, Norbert [DE/DE]; Tulpenweg 6, D-6148 Heppenheim (DE). BRENNER, Günter [DE/DE]; Jahnstr. 37 A, D-6103 Griesheim (DE).</p> | | P 41 34 600.9 | 18. Oktober 1991 (18.10.91) | DE | P 41 38 376.1 | 22. November 1991 (22.11.91) | DE | P 42 12 119.1 | 10. April 1992 (10.04.92) | DE | P 42 15 276.3 | 9. Mai 1992 (09.05.92) | DE | <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, CS, FI, JP, KR, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> | |
| P 41 34 600.9 | 18. Oktober 1991 (18.10.91) | DE | | | | | | | | | | | | | |
| P 41 38 376.1 | 22. November 1991 (22.11.91) | DE | | | | | | | | | | | | | |
| P 42 12 119.1 | 10. April 1992 (10.04.92) | DE | | | | | | | | | | | | | |
| P 42 15 276.3 | 9. Mai 1992 (09.05.92) | DE | | | | | | | | | | | | | |
| <p>(54) Titel: COLOURED AND COATED PLATELIKE PIGMENTS</p> <p>(54) Bezeichnung: GEFÄRBTE UND BESCHICHTETE PLÄTTCHENFÖRMIGE PIGMENTE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A platelike pigment with high gloss and high covering power or high transparency is composed of a transparent, anorganic, platelike matrix that may contain an additional element constituted by a soluble or insoluble colouring agent. In order to achieve gloss, the matrix is covered at least on one side with one or several thin, transparent or semitransparent reflective metal oxide or metal layers. The precursor of the matrix material (4) is applied as a thin film on an endless band. The solidified film obtained after drying (6, 7) is treated with an acid (8), coated and washed (9), and finally separated from the substrate (10).</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft ein plättchenförmiges Pigment mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, dass der zusätzliche Bestandteil ein lösliches oder nichtlösliches Farbmittel ist und dass zur Erzielung des Glanzes die Matrix zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist. Der Precursor des Matrixmaterials (4) wird als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht. Der nach Trocknung (6, 7) entstandene verfestigte Film wird mit einer Säure (8) behandelt, beschichtet und gewaschen (9) und anschliessend vom Trägermedium getrennt (10).</p> | | | | | | | | | | | | | | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|-------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | FI | Finnland | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | FR | Frankreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GA | Gabon | NL | Niederlande |
| BE | Belgien | GB | Vereinigtes Königreich | NO | Norwegen |
| BF | Burkina Faso | GN | Guinea | NZ | Neuseeland |
| BG | Bulgarien | GR | Griechenland | PL | Polen |
| BJ | Benin | HU | Ungarn | PT | Portugal |
| BR | Brasilien | IE | Irland | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | IT | Italien | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentral-Afrikanische Republik | JP | Japan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SK | Slowakischen Republik |
| CI | Côte d'Ivoire | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CM | Kamerun | LK | Sri Lanka | SU | Soviet Union |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TD | Tschad |
| CZ | Tschechischen Republik | MC | Monaco | TG | Togo |
| DE | Deutschland | MG | Madagaskar | UA | Ukraine |
| DK | Dänemark | ML | Mali | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| ES | Spanien | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

5

Gefärbte und beschichtete plättchenförmige Pigmente

Die Erfindung betrifft plättchenförmige Pigmente mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz.

10 Deckvermögen und Glanz sind bei plättchenförmigen Pigmenten oftmals nur schwer gleichzeitig in befriedigendem Ausmaß zu realisieren. So zeichnen sich etwa mit einer oder mehreren dünnen Metalloxidschichten belegte Glimmerplättchen durch Interferenzfarben und einen hohen Glanz, gleichzeitig aber 15 auch wegen des durchsichtigen Substrates durch eine hohe Transparenz und damit ein vergleichsweise geringes Deckvermögen aus. Das Deckvermögen kann durch Verwendung farbiger Metalloxidschichten aus z.B. Chromoxid oder Eisenoxid zwar verbessert werden, jedoch genügt auch das Deckvermögen der- 20 artiger Pigmente häufig nicht allen Anforderungen. Das Deckvermögen kann weiter erhöht werden, wenn eine rauhe Substratoberfläche vorhanden ist, oder wenn relativ rauhe Metalloxidschichten abgeschieden werden: durch die erhöhte Zahl an Streuzentren nimmt das Deckvermögen zu, der Glanz 25 jedoch ab.

Die Dicke der Metalloxidschichten liegt je nach Brechzahl des verwendeten Metalloxids und nach der gewünschten Interferenzfarbe typischerweise zwischen 50 und 250 nm. Da es an der 30 Phasengrenze von Materialien mit unterschiedlichen optischen Brechungsindizes zu Reflexionen kommt, beobachtet man bei

paralleler Ausrichtung der plättchenförmigen Pigmente im
r flektierten Licht Interferenzeffekte, die vom Beobachtungs-
winkel und den optischen Dicken der Metalloxidschichten
abhängen; im durchgehenden Licht sieht man bei nicht absor-
bierenden Materialien die entsprechende Komplementärfarbe.
5

Voraussetzung für das Zustandekommen derartiger Interferenz-
effekte ist eine glatte Substratoberfläche.

10 Bisher sind für die Herstellung von Interferenzpigmenten als
plättchenförmige Substrate überwiegend natürliche Materialien
wie z.B. Glimmer verwendet worden. Da es sich um ein natür-
lich vorkommendes Material handelt, ist die Oberfläche derar-
tiger Substrate nicht ideal glatt, sondern weist Unregel-
15 mäßigkeiten wie zum Beispiel Stufen auf, wodurch die Qualität
der resultierenden Interferenzpigmente limitiert ist.

20 Ein weiterer Nachteil von natürlichen Materialien, wie zum
Beispiel Glimmer sind die Verunreinigungen durch färbende
Fremdionen, beispielsweise Eisenionen, die sich negativ auf
die Farbreinheit des Endproduktes auswirken können.

25 Es ist weiter vorgeschlagen worden, anstelle von transparen-
tem Glimmer plättchenförmige Metallsubstrate zu verwenden,
was zu Pigmenten mit sehr hohem Deckvermögen führt. Anderer-
seits resultiert gleichzeitig ein sehr harter, metallischer
Glanz, der oftmals ästhetisch nicht völlig befriedigt. Außer-
dem besitzen Metallpigmente keine Tiefenwirkung, da das auf-
fallende Licht unmittelbar von der Oberfläche reflektiert
30 wird.

Als synthetisches Material sind dünne Glasplättchen vorgeschlagen worden, die durch Walzen einer Glasschmelze mit nachfolgendem Mahlen erhalten werden. Interferenzpigmente auf der Basis derartiger Materialien weisen zwar Farbeffekte auf, die denen herkömmlicher, auf Glimmer basierender Pigmente überlegen sind. Nachteilig ist jedoch, daß die Glasplättchen eine sehr große mittlere Dicke von etwa 10-15 µm und eine sehr breite Dickenverteilung (typischerweise zwischen 4 und 20 µm) aufweisen, während die Dicke von Interferenzpigmenten typischerweise nicht größer ist als 3 µm. In EP 0,384,596 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem hydratisiertes Alkalisilikat bei Temperaturen von 480-500 °C mit einem Luftstrahl beaufschlagt wird, wobei sich Blasen mit dünnen Wandstärken bilden; die Blasen werden anschließend zerkleinert und man erhält plättchenförmige Alkalisilikatsubstrate mit einer Dicke von weniger als 3 µm. Das Verfahren ist jedoch aufwendig und die Dickenverteilung der erhaltenen Plättchen ist relativ breit.

In EP 0,240,952 ist ein kontinuierliches Bandverfahren zur Herstellung verschiedener plättchenförmiger Materialien, darunter auch Siliciumdioxid vorgeschlagen worden. Dabei wird über ein Rollensystem auf ein glattes Band ein dünner flüssiger Film definierter Dicke eines Precursors des plättchenförmigen Materials aufgebracht; der Film wird getrocknet und von dem Band abgelöst, wobei sich plättchenförmige Teilchen bilden. Die Teilchen werden anschließend ggf. geäugt, ggf. gemahlen und klassiert.

Als Precursormaterialien werden metallorganische Verbindungen (Alkoholate), wie z.B. Tetraethylorthosilikat, verwendet. Der Film wird durch Trocknen polymerisiert und vom Band mit Hilfe eines Schabers abgekratzt, wobei kleine Plättchen erhalten werden; diese werden dann anschließend zur Umwandlung in das entsprechende Metallocid bei Temperaturen von 500 °C geäglüht. Daneben wird als Precursor ein ggf. in Methanol dispergiertes Metallocidsol verwendet, welches in analoger Weise als Film aufgebracht, getrocknet und geäglüht wird.

Nachteilig sind jedoch die Verwendung sehr teurer Precursormaterialien sowie insbesondere die erhöhten Anforderungen an die Arbeitsplatzsicherheit, die beim Einsatz metallorganischer Verbindungen gestellt werden müssen. Die vollständige chemische Umwandlung des Precursors in das gewünschte Schichtmaterial macht in der Regel eine starke Erhitzung des Filmes und des Bandmaterials erforderlich. Neben der dabei auftretenden erheblichen thermischen Belastung des Bandmaterials, wirken sich auch der hohe Energieaufwand und die Einschränkung der Prozeßgeschwindigkeit sehr nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens aus.

Auch die in EP 0,236,952 beschriebene Verwendung von wässrigen Oxid- bzw. Hydroxidsolen ist problematisch, da die entstehenden Filme nicht homogen sind sondern aus ungleichmäßig großen Partikeln aufgebaut sind. Dies macht eine Behandlung bei sehr hohen Temperaturen erforderlich, um dem Material die notwendige Homogenität, Formgenauigkeit und Festigkeit zu geben.

In US 3 138 475 ist ein kontinuierliches Bandverfahren zur Herstellung plättchen- oder flitterartiger Oxyde oder Oxydhydrate von Metallen der IV. und V. Gruppe sowie der Eisen-Gruppe des Periodensystems beschrieben. Dabei wird auf ein umlaufendes Band ggf. zunächst eine Trennschicht aus z.B. 5 Siliconlack aufgebracht, um das spätere Ablösen der Metall-oxidschicht zu erleichtern. Anschließend wird ein Flüssigkeitsfilm aus einer Lösung einer hydrolysierbaren Verbindung des in das gewünschte Oxid umzuwandelnden Metalls 10 aufgebracht, der Film wird getrocknet und anschließend mit einer Rüttelvorrichtung abgelöst. Es wird zwar erwähnt, daß nach diesem Verfahren auch SiO_2 -Plättchen hergestellt werden können, wobei jedoch das Verfahren nur ganz allgemein beschrieben wird und kein konkretes Beispiel angeführt ist.

15 In JP 64-9803 wird ein Verfahren zur Herstellung eines plättchenförmigen Metalloxids mit dispergierten Feinpartikeln eines zweiten Metalloxids mit höherer Brechzahl auf einem endlosen Band beschrieben. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Produkte, die als Lichtschutzfilter in der Kosmetik 20 verwendet werden, bestehen zum Beispiel aus einer Matrix aus Siliciumdioxid, in der feine Partikel aus Titandioxid dispergiert sind. Dieses Produkt zeigt aber keine Interferenzfarben, weil die als Streuzentren wirkenden Titandioxidpartikel 25 nicht gleichmäßig auf einer glatten Fläche verteilt sind.

Aus JP 2-32 170 ist ein Pigment bekannt, das aus einem Basismaterial, zum Beispiel einem Titandioxid-Glimmerpigment, besteht, wobei auf eine erste Interferenzschicht aus Titan-30 dioxid kolloidale Metallpartikel (Silber) aufgesputtert sind.

Als Deckschicht ist dann wiederum Titandioxid als zweite Interferenzschicht aufgebracht. Dieses Pigment hat den Nachteil, daß kein Weiß erzeugt werden kann, da die Metallpartikel absorbieren und damit das Produkt dunkel färben. Außerdem ist die Herstellung sehr teuer, da vier verschiedene Schichten mit Hilfe unterschiedlicher Verfahren aufgebracht werden müssen.

Ein Pigment mit ähnlichem Aufbau ist aus EP-A-0 484 108 bekannt. Auf ein Titandioxid-Glimmerpigment als Basismaterial wird Titan durch Sputtern aufgebracht. Ein Teil des Titans reduziert das Titandioxid des Basismaterials zu Suboxiden, die als lichtabsorbierende Bereiche auf der Pigmentoberfläche wirken. Die unverändert gebliebenen Titanpartikel verleihen dem Pigment metallischen Glanz.

Abgesehen von den hohen Herstellungskosten können nach diesem Verfahren nur dunkle Pigmente von geringer Transparenz hergestellt werden. Außerdem können keine Interferenzfarben erzeugt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, plättchenförmige Interferenzpigmente mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz bereitzustellen, die mit Hilfe eines einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens herstellbar sind.

Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung gelöst durch die Bereitstellung eines plättchenförmigen Pigmentes mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil

5 enthalten kann, wobei der zusätzliche Bestandteil ein lösliches oder nichtlösliches Farbmittel ist und zur Erzielung des Glanzes die Matrix zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist.

10 Weiterhin wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung der erfundungsgemäßen Pigmente, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil enthalten kann und die mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist, wobei

15

- ein Precursor des Matrixmaterials als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht wird,
- der flüssige Film durch Trocknung verfestigt wird,
- im verfestigten Film die Matrix durch eine chemische

20 Reaktion aus dem Precursor entwickelt wird,

- die entstandene Schicht anschließend vom Trägermedium getrennt und gewaschen wird und
- die Partikel gegebenenfalls getrocknet, geäglüht, gemahlen und klassiert werden, das

25 dadurch gekennzeichnet ist, daß der durch Trocknung verfestigte Film anschließend mit einer Säure behandelt wird und die erhaltenen Filmpartikel mit einer oder mehreren reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt werden.

30

Zweckmäßige Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

5 Gegenstand der Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Pigmente in Formulierungen wie Lacken, Druckfarben, Kosmetika oder Kunststoffen oder als Korrosionsschutzmittel.

10 Die erfindungsgemäßen Pigmente basieren auf einer plättchenförmigen, transparenten Matrix, die durch Netzwerkbildner bzw. Netzwerkandler, wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Boroxid oder Phosphoroxid, Natriumoxid, Lithiumoxid, Kaliumoxid oder Kalziumoxid modifiziert sein kann. Die Matrix kann z.B. aus Siliziumdioxid, Silikaten, Boroxid, Boraten, Aluminiumoxid, Aluminaten oder anderen transparenten, stabilen und zur Aufnahme von löslichen oder unlöslichen Farbmitteln befähigten Materialien bestehen. Die plättchenförmigen Matrixpartikel haben typischerweise eine Dicke zwischen 0,05 und 5 μm und insbesondere zwischen 0,2 und 2,0 μm . Die Ausdehnung in den beiden anderen Dimensionen beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250 μm und insbesondere zwischen 2 und 150 μm .

15

20

25 Als Ausgangsmaterial (Precursor) für die Herstellung der Matrix werden Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Aluminium, Silicium, Kalium oder Natrium mit beispielsweise Boraten, Aluminaten, Poly- bzw. Metaphosphaten, Silikaten oder Gemischen derselben eingesetzt. Ein bevorzugter Precursor ist Wasserglas.

30

In die Matrix sind als unlösliche Farbmittel Pigmentpartikel, deren Abmessungen deutlich kleiner sind als die der Matrix, im allgemeinen dreidimensional regellos eingelagert. Es handelt sich um sphärische oder dreidimensional unregelmäßig geformte Partikel mit einer maximalen Ausdehnung von weniger als 3 μm und insbesondere von weniger als 1 μm , wobei noch kleinere Pigmente vielfach bevorzugt sind. Agglomerate von käuflichen Pigmenten, die eine zu große Ausdehnung haben können, werden vorzugsweise in einer Kugelmühle, in einer Sandmühle oder in einer ähnlichen Vorrichtung zerkleinert. Es können jedoch auch manchmal größere Pigmentpartikel verwendet werden, wobei jedoch die mittlere Größe der Pigmentpartikel in jedem Fall kleiner sein sollte als die mittlere Dicke der Matrix, um die Ausbildung glatter, dünner, glanzerzeugender Schichten zu ermöglichen. Der Begriff Pigmentpartikel ist hier weit zu verstehen und umfaßt Weiß-, Schwarz-, Bunt- sowie Leuchtpigmente.

Geeignete anorganische Pigmentpartikel sind z.B. Weißpigmente wie z.B. Titandioxid, Bariumsulfat oder Zinkoxid, Schwarzpigmente wie z.B. Magnetit oder Pigmentruß und auch Buntpigmente wie z.B. Eisen- oder Chromoxid, Mischphasenoxide wie z.B. $(\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Sb})\text{O}_2$, CoAl_2O_4 (Thenards Blau), ZnAl_2O_4 (Rinnmans Grün) $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, weiter Sulfide wie z.B. CdS und andere anorganische Buntpigmente. Geeignet sind auch anorganische Leuchtpigmente wie z.B. fluoreszierendes silberdotiertes Zinkoxid, phosphoreszierendes kupferdotiertes Zinksulfid oder Ultramarinpigmente.

Geeignete organische Pigmente sind Azopigmente, Anthrachinon-Pigmente, Indigo- oder Thioindigo-Derivate, Diketo-Pyrrolo-Pyrrol-Pigmente, Perylen-Pigmente oder Phthalocyanin-Pigmente.

5

Die hier aufgezählten Pigmentpartikel sind ebenso wie Verfahren zu ihrer Herstellung bekannt (s. z.B. H. Kittel, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1960, G. Benzig, Pigmente für Anstrichmittel, Expert Verlag 1988) und sie sind in der Regel auch kommerziell erhältlich. Dabei sind diese 10 Pigmentpartikel jedoch nur beispielhaft zu verstehen, und sie sollen die Erfindung lediglich erläutern, ohne sie in irgend-einer Weise zu begrenzen. Neben den explizit genannten Pigmentpartikeln kann eine Vielzahl weiterer Pigmentpartikel 15 verwendet werden.

In vielen Fällen ist es vorteilhaft, zur besseren Dispergierung der Pigmentpartikel in der Precursorlösung noch Netzmittel zuzusetzen, z.B. nichtionische und/oder ionische 20 handelsübliche Typen. So sind z.B. Polyäthylen- und Polypropylenglykole gut geeignet. Weder der Typ noch die Menge des zugesetzten Netzmittels sind kritisch, aber im allgemeinen liegt der Anteil des Netzmittels maximal bei 2 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion.

25

Die Matrix kann als zusätzlichen Bestandteil auch ein lösliches Farbmittel enthalten. Unter dem Begriff "lösliches Farbmittel" ist entweder ein farbgebendes Metalloxid oder ein löslicher organischer Farbstoff zu verstehen. Dieses lösliche Farbmittel kann entweder als alleiniger Bestandteil oder 30 zusammen mit einem unlöslichen Farbmittel, das heißt mit einem Pigment, in der anorganischen Matrix enthalten sein.

Der lösliche organische Farbstoff ist beispielsweise ein in Lauge löslicher Hydroxyantrachinonfarbstoff oder ein saurer Azofarbstoff.

- 5 Zur Verhinderung eines möglichen "Ausblutens" des löslichen Farbmittels aus der Matrix bei der Beschichtung mit einem Metallocid, kann auf die Matrix zusätzlich eine SiO_2 -Schicht aufgebracht werden.
- 10 Das farbgebende Metallocid ist beispielsweise Eisenoxid, Chromoxid oder Kobaltoxid. Generell sind für die Anfärbung der Matrix farbgebende Verbindungen der Metalle, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer, vorzugsweise Verbindungen von Kobalt, Kupfer, Eisen und Chrom geeignet. Sie werden als lösliche Verbindungen dem Precursor des Matrixmaterials zugesetzt.
- 15
- 20 Man erhält ein farbiges, transparentes Pigment mit einer Farbskala, ähnlich derjenigen von farbigem, transparentem Glas. Durch Zusatz von Eisenverbindungen erhält man zum Beispiel rotbraune Farbtöne, durch Zusatz von Chromverbindungen grüne Farbtöne und durch Zusatz von Kobaltverbindungen blaue Farbtöne.
- 25 Das Pigment besitzt eine besonders hohe Transparenz, da infolge der glatten Oberfläche der Plättchen und des Fehlens von lichtstreuenden Partikeln in der Matrix praktisch kein Licht gestreut wird.

Der bereits durch die glatte Oberfläche vorhandene Glanz der Matrixpartikel wird durch das Aufbringen von reflektierenden Schichten beispielsweise aus Metalloxiden, verstärkt. Gleichzeitig werden damit Interferenzfarben erzeugt.

5

Durch die Kombination aus Glanzwirkung und Absorptionsfarbe lassen sich brillante Farbeindrücke, beispielsweise für Autolackierungen oder für die Anfärbung von Kunststoffen, realisieren.

10

Die farbigen Matrixpartikel können auch ohne zusätzliche Beschichtung in verschiedenen Formulierungen eingesetzt werden.

15

Das lösliche oder unlösliche Farbmittel ist im unbeschichteten Substrat in einem Anteil von 0,01 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 1 Gew.% bis 30 Gew.% enthalten.

20

Es wurde gefunden, daß durch Zusatz von Bariumsulfat zur Matrix eine Glättung der Oberfläche der plättchenförmigen Matrixpartikel erfolgt. Bei der nachfolgenden Beschichtung mit Metallen oder Metalloxiden wird dadurch ein höherer Glanz des Pigmentes erreicht.

25

Das Bariumsulfat mit einer Teilchengröße von 20 nm bis 500 nm, vorzugsweise 100 nm bis 300 nm, wird im Precursor des Matrixmaterials dispergiert. Es können handelsübliche Produkte, beispielsweise BF 10 der Firma Nordmann, Rassmann GmbH & Co. eingesetzt werden.

30

Der Anteil an Bariumsulfat in unbeschichtetem Substrat beträgt 1 Gew.% bis 50 Gew.%, vorzugsweise 10 Gew.% bis 25 Gew.%.

5 Die plättchenförmigen Matrixpartikel, die ein unlösliches und/oder lösliches Farbmittel enthalten, sind mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten, reflektierenden Schicht aus Metall oder Metalloxiden belegt, welche zur Glanzerzeugung dienen.

10 Bevorzugt sind erfindungsgemäße Pigmente, deren Matrix auf mindestens einer Seite mit einer dünnen, halbdurchlässigen Metallschicht überzogen ist. Die Metallschicht weist typischerweise eine Dicke zwischen 5 und 25 nm und insbesondere zwischen 5 und 15 nm auf und besteht z.B. aus Al, Cr, Ag, Au, Cu oder auch anderen Metallen. Die Metallschicht ist sehr glatt und reflektiert spiegelnd - je nach ihrer Dicke - einen größeren oder kleineren Teil des auffallenden Lichts. Das restliche Licht tritt in die Matrix ein und wird, wenn es sich um Absorptionspigmentpartikel handelt, teilweise absorbiert und teilweise an den eingelagerten Pigmentpartikeln gestreut und das restliche Licht durchgelassen. Wenn die erfindungsgemäßen Pigmente z.B. als Bestandteil einer Lackformulierung auf eine Oberfläche aufgebracht werden, ordnen sie sich aufgrund ihrer plättchenförmigen Struktur mehr oder weniger parallel zueinander in übereinanderliegenden Schichten an, und das durch höher liegende Pigmente hindurchtretende Licht wird an darunter liegende Pigmente - wie eben beschrieben - reflektiert, absorbiert, gestreut und durchgelassen. Der durch die beschriebene spezielle Ausgestaltung

15

20

25

30

der erfindungsgemäßen Pigmente hervorgerufene Gesamteffekt ist somit ein in einem weiten Bereich varierbarer, hoher Glanz in Kombination mit der Farbe der eingelagerten Pigmente und einem hohen Deckvermögen, welches auf die Reflexion an der Metalldeckschicht und der Streuung an den eingelagerten 5 Pigmentpartikeln zurückzuführen ist. Die Pigmente können zur Verstärkung des Glanzes auch auf beiden Seiten mit einer dünnen, halbdurchlässigen Metallschicht versehen sein, was besonders bevorzugt ist.

10 In einer anderen speziellen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Pigmente ist die mit Pigmentpartikeln versehene Matrix mit einer dünnen glatten Metalloxidschicht versehen, wobei der Brechungsindex der Metalloxidschicht größer ist als 15 der Brechungsindex des Matrixmaterials. Geeignete Metalloxide sind z.B. Titandioxid, Zirkondioxid, Zinkdioxid, Eisenoxid und/oder weitere hochbrechende Metalloxide. Die Metalloxidschicht, deren Dicke typischerweise zwischen 20 und 250 nm beträgt, wirkt als Interferenz- bzw. als Glanzschicht und 20 zusätzlich ggf. als Absorptionsschicht, wenn das Metalloxid gefärbt ist. Der Interferenz- bzw. Glanzeffekt kommt dadurch 25 zustande, daß Licht an den Grenzflächen umgebendes Medium/Metalloxidschicht und Metalloxidschicht/Matrixoberfläche teilweise spiegelnd reflektiert wird, wobei die reflektierten Strahlen miteinander interferieren und bei entsprechender Dicke der Metalloxidschichten Interferenzfarben erzeugen. Dabei handelt es sich wie schon bei den mit einer Metallschicht belegten Matrixpartikeln um einen Multiteilchen- 30 effekt, da das von verschiedenen, parallel ausgerichteten

Teilchen reflektierte Licht zur Verstärkung der Interferenzfarbe beiträgt. Der nicht reflektierte Teil des Lichts tritt wiederum in die Matrix ein und wird dort - wie beschrieben - teilweise durchgelassen und teilweise gestreut. Man erhält 5 ein glänzendes und hochdeckendes Pigment, das eine blickwinkelabhängige Interferenzfarbe und die nicht blickwinkelabhängige Farbe der eingelagerten Absorptionspigmentpartikel aufweist, wobei letztere ggf. durch die Absorptionsfarbe der Metalloxidschicht modifiziert sein kann. Zur Verstärkung des 10 Effekts können auch hier beide Seiten des Pigments mit einer Metalloxidschicht belegt sein, was besonders bevorzugt ist.

Pigmente mit einem derartigen "Farbflopp", blickwinkelunabhängige Körperfarbe und blickwinkelabhängige Interferenzfarbe, können beispielsweise in der Drucktechnik für 15 kopiergeschützte Originale eingesetzt werden.

Wird Ruß als unlösliches Farbmittel in die Matrix eingearbeitet, dann bewirkt der schwarze Untergrund, daß das zum Beispiel mit Titandioxid beschichtete Matrixmaterial ein Pigment 20 ergibt, bei welchem die Körperfarbe gleich der Interferenzfarbe ist. Auf diese Weise erhält man eine neue Art von Pigmenten.

25 Die Beschichtung der plättchenförmigen Matrixpartikel, die ein unlösliches und/oder lösliches Farbmittel enthalten, erfolgt nach bekannten Verfahren gemäß DE 20 09 566, DE 23 13 331, DE 31 51 355 oder DE 32 21 045.

30 Die Beschichtung von transparentem Matrixplättchen mit hochbrechenden Metalloxiden liefert besonders transparente, hochglänzende Pigmente.

Die Erfindung umfaßt außer den beiden beschriebenen speziellen Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Pigmente auch solche mit komplizierterem Aufbau. So können die Pigmente zur Erzielung besonderer Farbeffekte oder spezieller funktioneller Eigenschaften mit einer oder mehreren weiteren Metall-oxidschichten bedeckt sein. Als Beispiel sei angeführt, daß die Pigmente zur Erhöhung der Stabilität in Emaillen und Glasuren mit einer zusätzlichen Deckschicht aus Zinn- oder Cerdioxide versehen sind wie dies in DE 35 35 818 beschrieben ist. Weiterhin kann eine zusätzliche Metallocoxidschicht aus z.B. mit Antimonoxid dotiertem Zinnoxid (DE 38 42 330) oder anderen elektrisch leitfähigen Deckschichten den erfindungsgemäßen Pigmenten eine elektrische Leitfähigkeit verleihen. Ein spezieller optischer Effekt kann z.B. erzielt werden, wenn eine nicht gefärbte Metallocoxidschicht mit einer gefärbten Metallocoxidschicht kombiniert wird, wie dies z.B. in US 3,087,828 vorgeschlagen wird. Erfindungsgemäße Pigmente mit nicht mehr als 2 Metallocoxidschichten sind bevorzugt.

Zum Schutz hydrolyseempfindlicher Metallschichten aus z.B. Al können z.B. polymere Schutzschichten etwa aus Polyethylen, Polyacrylaten oder anderen Materialien aufgebracht werden. Weiterhin können Metallschichten auch mit Metallocoxidschichten zur Erzielung besonderer Effekte kombiniert werden; so kann etwa eine Schichtfolge Metall/Metallocid/Metall auf der Matrixoberfläche wie eine besonders effektive Interferenzschicht wirken, wobei die Dicke der Metallocoxidschicht die optische Wegdifferenz zwischen den an den Metallschichten reflektierten Strahlen und damit die Interferenzfarbe bestimmt.

Die Dicke der Deckschichten kann in einem weiten Bereich variieren. So liegt die Dicke von halbdurchlässigen Metallschichten typischerweise zwischen 5 und 25 nm, während die Dicke von Metalloxidschichten in der Regel zwischen 20 und 5 300 nm beträgt. Polymerschutzschichten sind in der Regel nicht dicker als 50 nm. Das Verhältnis aus der Dicke der Matrix zur Dicke der auf einer Seite des erfindungsgemäßen Pigmentes aufgebrachten Schichten liegt zwischen 0,01 und 500 und insbesondere zwischen 0,1 und 150.

10

Das Deckvermögen und - bei gefärbten Pigmentpartikeln - die beobachtungswinkelunabhängige Absorptionsfarbe der erfindungsgemäßen Pigmente kann in einem weiteren Bereich durch die Konzentration der eingelagerten Pigmentpartikel variiert werden. Der auf das Gewicht des unbeschichteten Substrates bezogene Gewichtsanteil der eingelagerten Pigmentpartikel liegt typischerweise zwischen 0,5 und 40 % und insbesondere zwischen 5 und 25 %. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße Pigmente mit Weiß- oder Schwarzpigmenten, wobei hier insbesondere Titandioxid- bzw. Rußpartikel verwendet werden.

25 Die Farbe von Pigmenten, welche eingelagerte Rußpartikel enthalten, kann je nach der Konzentration der Rußpartikel z.B. von altweiß über hellgrau, metallfarbig, dunkelgrau bis hin zu schwarz reichen. Besonders interessant sind metallfarbige und insbesondere aluminiumfarbige Pigmente. Da diesen Pigmenten durch die nachfolgende Beschichtung mit dünnen transparenten Metalloxidschichten aus z.B. Titan-, Zirkonium-, Zinn- oder Zinkoxid Glanz verliehen wird, können sie 30 plättchenförmige Metallpigmente z.B. in Wasserlackformulierungen ersetzen, wo Metallpigmente und insbesondere

Aluminiumpigmente wegen der Korrosionsprobleme (Wasserstoffentwicklung) nur mit Schutzschichten z.B. aus organischen Polymeren eingesetzt werden können. Darüberhinaus kommt es auch bei korrosionsgeschützten Metallpigmenten oftmals zu Problemen, da die organische Schutzschicht mechanisch verletzt ("angeritzt") werden kann. Die erfindungsgemäßen, metallfarbigen, glänzenden Pigmente, welche Ruß in eine transparente Matrix eingelagert enthalten, sind chemisch und mechanisch außerordentlich stabil und sie sind von hoher Brillanz und von hohem ästhetischen Reiz. Sie sind daher besonders als Ersatz metallischer Pigmente bei verschiedensten Anwendungen, insbesondere für auf Wasser basierende Formulierungen, geeignet.

Bevorzugt sind weiter auch erfindungsgemäße Pigmente mit einem oder mehreren organischen oder anorganischen und insbesondere anorganischen Pigmenten; besonders bevorzugt verwendet werden Ruß, Titandioxid, Eisenoxide, Chromoxide, Cobaltoxid und farbige Spinelle wie z.B. Kobaltaluminiumoxid.

Ein besonders hoher Glanz wird in der Regel bei Verwendung von Metallschichten erhalten, aber auch mit Metalloxidschichten können ästhetisch eindrucksvolle Glanzeffekte erzielt werden. Auch im Hinblick auf den erzielbaren Glanz können die erfindungsgemäßen Pigmente somit in einem weiten Bereich im Hinblick auf die jeweilige Anwendung optimiert werden.

Der ästhetische Gesamteindruck der erfindungsgemäßen Pigmente kann ggf. durch einen Interferenzeffekt unterstrichen und abgerundet werden, wie dies oben beschrieben worden ist. Bei den erfindungsgemäßen Pigmenten handelt es sich somit um optische Systeme mit einer hervorragenden Kombination optischer Eigenschaften, deren relative Ausprägung zudem im Hin-

blick auf die jeweilige Anwendung in einem weiten Bereich variiert und optimiert werden kann. Dabei kann diese Optimierung von einem Fachmann auf der Basis der vorliegenden Beschreibung routinemäßig durchgeführt werden, ohne daß es einer erfinderischen Tätigkeit bedürfte.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente erfolgt in einem kontinuierlichen Verfahren mit Hilfe eines endlosen Bandes, beispielsweise in einem kontinuierlichen Bandverfahren oder in einem kontinuierlichen Trommelverfahren.

Zunächst soll an Hand der schematischen Skizze in Fig. 1 das Bandverfahren erläutert werden. Das endlose Band 1, welches über ein Rollensystem 2 geführt wird, durchläuft eine Aufgabestrecke, wo es mit einem dünnen Film des Precursors belegt wird. Das Auftragen des Precursors zusammen mit dem Farbmittel erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise über ein Walzensystem 3 oder eine Düse 4. Diese Düse kann als Einstoff- oder Mehrstoffdüse ausgestaltet sein. Zusätzlich kann zur Einstellung der Schichtdicke des aufgetragenen Films eine variable Blende 5 oder eine Luftbürste, bei der ein scharfer Luftstrahl durch eine Schlitzdüse geblasen wird, angeordnet sein. Eine Beschichtung des Bandes durch Rakeln (doctor blade) oder Tauchen (dip coating) ist ebenfalls möglich.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination von einseitiger oder beidseitiger Tauchbeschichtung des Bandes mit darauffolgender Nivellierung der aufgetragenen Schicht mit Hilfe einer Luftbürste erwiesen.

Das Farbmittel wird entweder vor dem Auftragen auf das Band im Precursor dispergiert oder gelöst, oder die Komponenten werden über mehrere Düsen getrennt auf das Band aufgetragen. Die Dispergierung der Pigmentpartikel im Precursor erfolgt 5 nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Ultraschallbad. Die Dispergierung mit Hilfe einer Perlühle hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Das beschichtete Band wird anschließend durch eine Trockenstrecke geführt, die aus einem oder mehreren Abschnitten bestehen kann. Eine bevorzugte Ausgestaltung der Trockenzone besteht aus einer Vortrocknungseinrichtung 6, in der der Film mit heißer Luft von 80-150 °C beaufschlagt wird, und einer nachfolgenden IR-Trocknungseinrichtung 7. Daneben sind aber 10 15 auch weitere Ausgestaltungen der Trockenzone möglich. Die Gesamtheizleistung der Trockenzone ist u.a. abhängig von der Vorlaufgeschwindigkeit des Bandes und beträgt zwischen 0,5 und 10 kW pro m Bandbreite. Die Vorlaufgeschwindigkeit des Bandes liegt zwischen 1 und 1000 m/min und insbesondere 20 zwischen 100 und 500 m/min, wobei aber auch größere Abweichungen von diesen Werten möglich sind. Der Fachmann kann die Heizleistung der Trockenzone und die Vorlaufgeschwindigkeit des Transportbandes ohne weiteres aneinander anpassen.

25 Die Verwendung von Wasserglas als Precursor erfordert ein Säurebad 8, in dem der auf das Band aufgetragene Alkalisilikatfilm zu Siliziumdioxid umgesetzt wird. Im Waschbehälter 9 werden anschließend die Alkaliionen aus der Matrix herausgewaschen.

30

Die Säurebehandlung erfolgt entweder durch Hindurchführen des Bandes durch einen mit Säure gefüllten Behälter oder durch Begasen des aufgetragenen Films mit Chlorwasserstoff.

5 Die Konzentration der Säure wird auf 1 % bis 20 %, vorzugsweise auf 5 % bis 15 % eingestellt. Als Säuren können verwendet werden: Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Titantetrachloridlösung, Eisenchloridlösung, Zinnchloridlösung sowie organische Säuren, wie zum Beispiel
10 Essigsäure.

Die Bedingungen im Säurebad müssen so gewählt werden, daß im wesentlichen nur die Alkali-Ionen herausdiffundieren, während die zugesetzten anderen Kationen zurückbleiben. Da Alkali-Ionen sehr hohe Diffusionskoeffizienten für die im Sauren erfolgende Herausdiffusion aus der SiO_2 -Matrix aufweisen, kann ein selektives Herauslösen der Alkali-Ionen im allgemeinen erfolgen, indem die Verweilzeit des Films im Säurebad kurz gewählt wird oder indem eine schwache Säure wie z.B.
20 Phosphorsäure benutzt wird.

Die gebildete Schicht wird anschließend durch eine Vorrichtung vom Band abgetrennt. Die Abtrennung kann entweder mechanisch durch Schaben oder Bürsten oder berührungslos durch
25 Auflösen einer "release layer" oder durch Ultraschall erfolgen. Als vorteilhaft hat sich die Abtrennung mit einem Flüssigkeits- oder Gasstrahl 10 erwiesen. Besonders material-schonend ist die Ablösung des Films im feuchten Zustand, weil dieser dann weniger auf dem Band haftet und das feuchte
30 Material das Band beim Ablösen weniger verkratzt.

Sollen die Matrixplättchen mit Metalloxidschichten belegt werden, wird dem Bandverfahren eine naßchemische Reaktionsschicht nachgeschaltet, bei dem das plättchenförmige Matrixmaterial in Wasser suspendiert wird und durch Zugabe einer oder mehrerer Metallsalzlösungen bei einem für die Abscheidung der jeweiligen Metalloxide oder Metallhydroxide geeigneten pH-Wert mit einer glatten Metallocid bzw. -hydroxideckschicht überzogen werden. Es können auch Mischoxid- bzw. Hydroxidschichten und auch mehrere Deckschichten nacheinander abgeschieden werden. Dieser nachfolgende naßchemische Reaktionsschritt ist an sich bekannt und beschrieben in DE 19 59 988, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 355, DE 32 11 602 und DE 32 35 017.

Für eine bessere Haftung der Metallocid schicht auf der Matrix ist es zweckmäßig, die Matrix zuerst mit einer Zinndioxid- schicht zu belegen.

Sollen Pigmente mit einer Metalldeckschicht hergestellt werden, wird das Band mit dem getrockneten Film durch eine PVD-Zone geführt.

Die Beschichtung mit Metallen, beispielsweise mit Silber, Kupfer oder Gold, kann aber auch in einem naßchemischen Verfahren erfolgen.

Zur Gewährleistung eines kontinuierlichen Bandverfahrens wird das Band in diesem Falle vorzugsweise durch hintereinander geschaltete Vakuumkammern geführt, welche differentiell

evakuiert werden. Die Metallabscheidung erfolgt dann in der Regel durch Aufdampfen, Aufsputtern oder Plasmapolymerisation in der innersten Kammer, welche das beste Vakuum aufweist.

5 Kontinuierliche Bandverfahren sind bekannt aus US 3 138 475 oder EP 0,240,952.

Anstelle der beschriebenen Anordnung können auch andere Vorrichtungen verwendet werden. So kann z.B. eine quasi-kontinuierliche Prozeßführung mit einer Anordnung realisiert werden, die sich an die in US 3,767,443, Fig. II wiedergegebene Vorrichtung anlehnt. Dabei ist ein sehr langes Trägerband auf eine Trommel aufgewickelt (Position 12 der Fig. II aus US 3,767,443); das Band wird dann über eine Belegungsstrecke abgewickelt, in der zunächst eine Release-layer und dann der Wasserglasfilm aufgebracht wird, der anschließend getrocknet und ggf. mit einer Mineralsäure umgesetzt wird. Dann wird das belegte Trägerband auf eine Speichertrömmel (Position 15 der Fig. II) aufgewickelt. Nach Abwicklung des gesamten Trägerbandes wird die Speichertrömmel in ein Bad gelegt, in dem sich die Release-layer auflöst, wobei sich der getrocknete Matrixfilm von dem Trägerband abtrennt. Im allgemeinen wird der belegte Trägerfilm vor dem Aufwickeln auf die Speichertrömmel nicht mit einer Mineralsäure behandelt, da der erhaltene SiO_2 -Film sich dabei bereits teilweise von dem Trägerband lösen kann. Nach der Auflösung der Release-layer liegen Matrixplättchen vor, die abgetrennt und mit einer Mineralsäure behandelt werden.

Die beschriebene Trommelanordnung kann auch für eine quasi-
kontinuierliche Prozeßführung benutzt werden. Dazu wird das
Trägerband in einem ersten Schritt mit dem Precursor belegt,
der dann getrocknet wird. Nach vollständiger Aufwicklung des
5 mit dem getrockneten Matrixfilm belegten Trägerbands auf die
Speichertrommel wird der Precursorbehälter gegen ein Mine-
ralsäurebad ausgetauscht; das belegte Trägerband wird dann
durch das Mineralbad abgewickelt, wobei sich die Laufrichtung
des Trägerbandes ändert und die Vorrats- und Speicherrollen
10 vertauscht sind. Das Trägerband ist nach Passieren des Säure-
bads und ggf. einer Abstreifvorrichtung von dem Matrixfilm
befreit, und ein neuer Zyklus kann beginnen. Dieses modifi-
zierte Trommelverfahren ist eine Variante des in Fig. 1
gezeigten kontinuierlichen Bandverfahrens und hat gegenüber
15 diesem häufig den Vorteil, daß die entsprechende Anordnung
kompakter gebaut werden kann; nachteilig ist der nach der
vollständigen Abwicklung des Bandes erforderliche Wechsel von
Wasserglas- und Säurebehälter.

20 Die hier beschriebenen Anordnungen sind beispielhaft zu
verstehen und sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu
begrenzen. Allgemein sind kontinuierliche Prozeßführungen
quasi-kontinuierlichen oder gar diskontinuierlichen Pro-
zeßführungen gegenüber bevorzugt.

25 Es hat sich gezeigt, daß die Verwendung von Bändern, welche
auf thermisch stabilen Kunststoffen basieren, vielfach vor-
teilhaft ist. Die Erweichungstemperatur des Kunststoffs
sollte vorzugsweise nicht kleiner als 150 °C und insbesondere

30

nicht kleiner als 180 °C sein, um ausreichend hohe Trocknungstemperaturen zu gewährleisten. Weiterhin sollte das Kunststoffmaterial chemisch weitgehend inert sein und insbesondere von verdünnten Mineralsäuren nicht angegriffen werden. Geeignete Bandmaterialien sind z.B. Polyethylenterephthalat, andere Polyester und Polyacrylate, wobei diese Aufzählung nur zur Erläuterung dient und die Erfindung nicht beschränken soll.

10 Die Kunststoffbänder weisen typischerweise eine Dicke von einigen 10 µm bis zu einigen mm auf, wobei i.a. Dicken zwischen 0,1 und 2 mm besonders bevorzugt sind. In Extremfällen können aber auch dickere Kunststoffbänder verwendet werden. Die Breite und Länge der Kunststoffbänder ist i.a. weniger kritisch und kann im Hinblick auf die jeweiligen Anforderungen optimiert werden.

15 Derartige Kunststoffbänder weisen in der Regel ohnehin eine glatte Oberfläche auf.

20 Es können aber auch dünne Metallbänder aus z.B. säureresistentem, beschichteten Edelstahl oder anderen gegenüber verdünnten Mineralsäuren inerten Metallen verwendet werden, wobei die geometrischen Abmessungen dieser Bänder im wesentlichen denen von Kunststoffbändern entsprechen. Die Metallbänder weisen eine hohe Flexibilität und Stabilität auf und können zur Erhöhung der Oberflächengüte nach herkömmlichen Verfahren poliert werden.

25

30

Auf das als Trägermedium verwendete Band kann ggf. zunächst eine Release-layer aufgebracht werden, um die Ablösung des Matrixfilms zu erleichtern; in quasi-kontinuierlichen Prozessen ist die Aufbringung einer Release-layer ggf. unumgänglich.

5 Als Release-layer kann z.B. eine dünne Schicht eines wasserlöslichen Polymers wie z.B. Polyvinylalkohol PVA dienen, die sich in dem Säurebad auflöst und dadurch zu einer 10 vollständigen Abtrennung des Matrixfilms führt. In US 3 138 475 werden als Materialien für die Release-layer Silikonlacke und Stoffe wie z.B. Hartwachse, die sich beim Erhitzen ohne Rußbildung verflüchtigen oder zersetzen, vorschlagen. Die Verwendung einer Release-layer auch bei kontinuierlichen Prozessen hat den Vorteil, daß ggf. auf eine 15 Abstreifvorrichtung verzichtet werden kann.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente kann auch mit Hilfe eines kontinuierlichen Trommelverfahrens erfolgen, das 20 nachfolgend an Hand der schematischen Skizze in Figur 2 erläutert werden soll.

An einer rotierenden Trommel (1) sind in bestimmten Abschnitten die Vorrichtungen für die einzelnen Verfahrensstufen 25 angeordnet, wie sie bereits für ein endloses Band beschrieben wurden. Ein Precursor wird als dünner Film auf die säurebeständige Oberfläche aufgetragen. Das Auftragen erfolgt bevorzugt über ein Walzensystem 2, es kann aber auch durch eine Sprühvorrichtung 3 erfolgen. Die Trommel durchläuft dann 30

eine Zone, die als Trockenzone oder Reaktionszone ausgelegt ist. Der flüssige Film wird hier verfestigt, indem er entweder über eine Vorrichtung 4 mit Strahlung beaufschlagt und/oder über eine Sprühvorrichtung 5 mit Reagenzien, zum Beispiel mit Säure, versetzt wird.

Die Verfestigung des Films kann durch Infrarotstrahlen, durch Mikrowellen, durch Heißluft oder durch Beheizen der Trommel von innen erfolgen.

Die erhaltene Schicht wird von der Trommeloberfläche durch eine Abtrennvorrichtung 6 abgetrennt. Das Abtrennen kann mit Hilfe einer Luftpistole, eines sogenannten Luftmessers, durch einen Wasserstrahl oder eine mechanische Vorrichtung erfolgen. Das erhaltene plättchenförmige Material wird dann, wie bereits beschrieben, weiterverarbeitet.

Als Precursor für die Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmente wird vorzugsweise kommerziell erhältliches Wasserglas verwendet; so ist von E. Merck, Darmstadt unter der Bezeichnung Natronwasserglas reinst (Bestell-Nr. 5621) ein 35%iges Na-Wasserglas erhältlich, wobei es sich um auf die Masse des Wasserglases bezogene Massenprozente handelt.

Daneben können auch K- oder Ammonium-Wasserglas bzw. deren Mischungen verwendet werden. Das kommerziell erhältliche Wasserglas wird je nach seiner Konzentration vorzugsweise mit Wasser verdünnt, bis eine etwa 5-25%ige und insbesondere 10-20%ige wässrige Lösung vorliegt.

30

5

Durch Zusätze können die Eigenschaften der Wasserglaslösung und der Matrix modifiziert werden. So bewirkt z.B. ein Zusatz von Na-Aluminatlösung (Si: Al-Verhältnis etwa 100:1) eine Änderung der Eigenschaften der Matrixteilchen, was zu einer besseren Verarbeitbarkeit führen kann. Besonders bevorzugte Zusätze sind Aluminat, Borat und/oder Phosphat.

10

Daneben können der Wasserglaslösung auch weitere Additive, beispielsweise oberflächenaktive Substanzen oder Viskositätserhöher zugesetzt werden.

20

15

Die Dicke des auf das Trägerband aufgebrachten Wasserglasfilms wird bei konstanter Bandgeschwindigkeit gegebenenfalls durch die variable Blende reguliert. Das Band wird in dem Blendenbereich durch geeignet angeordnete Rollen sehr planar gehalten, d.h. es wird jedes "Durchhängen" vermieden. Die Blende ist am unteren Ende vorzugsweise schneidenförmig ausgebildet; die Blendenkante wird sehr präzise justiert, wobei der Abstand zwischen Blendenunterkante und Bandoberfläche typischerweise zwischen etwa 1 und 20 μm beträgt. Der Abstand kann typischerweise auf eine Genauigkeit von etwa $\pm 1 \mu\text{m}$ oder weniger eingestellt werden. Da sich bei einer Wasserglaskonzentration von etwa 15 % die Dicke der nach dem Glühen erhaltenen SiO_2 -Partikel etwa auf 1/10 der Dicke des ursprünglichen Wasserglasfilms vermindert hat, bedeutet dies, daß die Schichtdickentoleranz der SiO_2 -Partikel etwa $\pm 0,1 \mu\text{m}$ beträgt; beträgt die Schichtdicke der SiO_2 -Partikel 0,5 μm oder mehr, sind dies 20 % oder weniger, was i.a. als ausreichend betrachtet werden kann. Bei in der Praxis sehr

30

gebräuchlichen Schichtdicken von etwa 1 μm oder mehr beträgt die Schichtdickntoleranz 10 % oder weniger. Sollen sehr dünne Plättchen mit einer Dicke von z.B. weniger als 0,5 μm mit einer Schichtdickentoleranz von etwa 10 % erhalten werden, können hierzu stärker verdünnte Wasserglaslösungen verwendet werden.

Durch die Wahl der Konzentration der Wasserglaslösung und der Trocknungsbedingungen kann die Schichtdicke und die Schichtdickentoleranz der erfindungsgemäßen Substrate gezielt beeinflusst werden, und es können auch sehr dünne Teilchen mit einer Schichtdickentoleranz (= Standardabweichung der Schichtdicke) von etwa 10 % erhalten werden. Plättchenförmige Siliciumsubstrate mit einer derart wohldefinierten Schichtdickenverteilung sind im Stand der Technik nicht beschrieben und mit den bekannten Herstellungsverfahren auch nicht zugänglich.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten plättchenförmigen Pigmente zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Oberflächengüte und eine sehr gleichmäßige Dicke aus. Die als Dickentoleranz bezeichnete Standardabweichung ist nicht größer als 10 %. Durch die planparallele Oberfläche und die enge Dickentoleranz der Matrixplättchen wird eine sehr große Farbreinheit und sehr hohe Farbstärke erreicht. Hinsichtlich ihrer Eigenschaften, z.B. ihres Deckvermögens, können sie im Hinblick auf die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden, da das Deckvermögen von der Anzahl der Pigmentpartikel in der Matrix abhängt. Je mehr Pigmentpartikel in der Matrix suspendiert werden, um so größer ist das Deckvermögen.

5 Die Farbe von Pigmenten, welche eingelagerte Rußpartikel enthalten, kann je nach der Konzentration der Rußpartikel z.B. von altweiß über hellgrau, metallfarbig, dunkelgrau bis hin zu schwarz reichen. Besonders interessant sind metallfarbige und insbesondere aluminiumfarbige Pigmente.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pigmente haben ein sehr breites Anwendungsspektrum.

10 Sie können in Formulierungen wie Lacken, Kosmetika oder Kunststoffen verwendet werden. Die Pigmente können einen hohen Formfaktor (aspect ratio) aufweisen. Sie können daher Lacken oder Kunststoffen als Diffusionsbarriere, z.b. speziell als Korrosionsschutzmittel (Diffusionsbarriere für Sauerstoff) zugesetzt werden.

15
20 Die komplette Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen sowie der korrespondierenden Anmeldungen DE P 4134600 (18.10.1991), DE P 4138376 (22.11.1991), DE P 4212119 (10.04.1992), DE P 4215276 (09.05.1992) sind durch Bezugnahme in dieser Anmeldung enthalten.

25 Die im folgenden angegebenen Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu begrenzen.

Beispiel 1

Ein umlaufendes Band aus Polyethylenterephthalat (Melinex 0; Hersteller ICI; Breite: 12,5 cm; Geschwindigkeit: 10 m/min) wird durch Walzenbeschichtung im Gegenlauf (revers roll coating) mit einem Wasserglasfilm von etwa 10 μm Dicke belegt. Die Wasserglaslösung wird durch Verdünnen von handelsüblichem Wasserglas (Natronwasserglas reinst, Hersteller: E. Merck) mit Wasser im Verhältnis 1 zu 2,5 hergestellt, wobei noch 0,2 Gew.% eines Tensides (Pricol extra, Hersteller: Henkel) zugemischt werden. Die verdünnte Wasserglaslösung hat einen Siliziumdioxidgehalt von 7,7 %. Der Wasserglasfilm wird in einer Trocknungsstrecke durch Beaufschlagung mit Infrarotstrahlung und Heißluft getrocknet. Anschließend durchläuft das Band ein Säurebad mit 10%iger Salzsäure und nachfolgend ein Wasserbad. Beim Verlassen des Wasserbades wird der gelartige Siliziumdioxidfilm durch einen Wasserstrahl abgelöst und in das Wasserbad gespült. Die plättchenförmigen Bruchstücke werden in einer Filterschleuder filtriert und mit vollentsalztem Wasser gewaschen, bis sich ein pH-Wert von 5 bis 6 einstellt. Der Filterkuchen wird in einer Labormühle (Rotor GT 800, Hersteller: Rotor) in wässriger Suspension bei Stufe 5 zerkleinert.

Die erhaltenen SiO_2 -Plättchen haben einen Durchmesser von 20 bis 100 μm und eine durchschnittliche Dicke von 500 nm.

Beispiel 2

6 g Benetzungshilfsmittel (Pricol GV; Hersteller: Henkel) werden in 2 l vollentsalztem Wasser gelöst. In diese Lösung 5 wird 1 l Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) eingerührt. Zu dieser Lösung werden 100 ml einer Aluminat-Stammlösung gegeben, die durch Lösen von 32 g Natriumaluminat in 500 ml vollentsalztem Wasser hergestellt wird.

10 Die Lösung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet.

Man erhält eine plättchenförmige SiO_2 -Matrix mit Aluminium als Netzwerkbildner in einer Konzentration von 1 Atom-% bezogen 15 auf Silizium.

Beispiel 3

6 g Benetzungshilfsmittel (Pricol GV; Hersteller: Henkel) werden in 2 l vollentsalztem Wasser gelöst. In diese Lösung 20 wird 1 l Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) eingerührt. Zu dieser Lösung werden 100 ml einer Borat-Stammlösung gegeben, die durch Lösen von 21 g Borsäure (Hersteller: E. Merck) in 300 ml vollentsalztem Wasser und Einstellen des pH-Wertes mit verdünnter Natronlauge auf einen 25 Wert von 12 hergestellt wird.

Die Lösung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet.

5 Man erhält eine plättchenförmige SiO_2 -Matrix mit Bor als Netzwerkbildner in einer Konzentration von 1 Atom-% bezogen auf Silizium.

Beispiel 4

10 6 g Benetzungshilfsmittel (Pricol GV; Hersteller: Henkel) werden in 2 l vollentsalztem Wasser gelöst. In diese Lösung wird 1 l Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) eingerührt. Zu dieser Lösung werden 100 ml einer Phosphat-Stammlösung gegeben, die durch Lösen von 24 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{ H}_2\text{O}$ (Hersteller: E. Merck) in 300 ml vollentsalztem Wasser und Einstellen des pH-Wertes mit verdünnter Natronlauge auf einen Wert von 12 hergestellt wird.

20 Die Lösung wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet.

25 Man erhält eine plättchenförmige SiO_2 -Matrix mit Phosphor als Netzwerkbildner in einer Konzentration von 1 Atom-% bezogen auf Silizium.

Beispiel 5

100 g SiO_2 -Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Zunächst wird unter starkem Rühren bei 75 °C und pH 1,8 eine SnCl_4 -Lösung (Herstellung: 11,5 g SnCl_4 werden mit 5 38 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und diese Lösung mit vollentsalztem Wasser auf 192 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von 0,5 ml/min zugetropft. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Dosierrate eine TiCl_4 - 10 Lösung (TiCl_4 -Gehalt: 375 g/l) zugetropft. Der pH-Wert wird jeweils durch Zugabe von 16%iger Natronlauge konstant gehalten.

15 Nach Zugabe von etwa 110 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

20 Man erhält ein hoch transparentes, silberfarbenes Interferenzpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

25 Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem silberfarbenen Interferenzpigment auf Basis von Glimmer (Iridin 130, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 6

100 g SiO_2 -Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Zunächst wird unter starkem Rühren bei 75 °C und 5 pH 1,8 eine SnCl_4 -Lösung (Herstellung: 11,5 g SnCl_4 werden mit 38 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und diese Lösung mit vollentsalztem Wasser auf 192 ml aufgefüllt) mit einer Dosierrate von 0,5 ml/min zugetropft. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Dosierrate eine TiCl_4 - 10 Lösung (TiCl_4 -Gehalt: 375 g/l) zugetropft. Der pH-Wert wird jeweils durch Zugabe von 16%iger Natronlauge konstant gehalten.

15 Nach Zugabe von etwa 220 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

20 Man erhält ein hoch transparentes, goldgelbes Interferenzpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

25 Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem goldgelben Interferenzpigment auf Basis von Glimmer (Iridin 207, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 7

100 g SiO_2 -Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Zunächst wird unter starkem Rühren bei 75 °C und 30 pH 1,8 eine SnCl_4 -Lösung (Herstellung: 11,5 g SnCl_4 werden mit 38 ml konzentrierter Salzsäure versetzt und diese Lösung mit vollentsalztem Wasser auf 192 ml aufgefüllt) mit einer

Dosierrate von 0,5 ml/min zugetropft. Anschließend wird unter gleichen Bedingungen und mit gleicher Dosierrate eine $TiCl_4$ -Lösung ($TiCl_4$ -Gehalt: 375 g/l) zugetropft. Der pH-Wert wird jeweils durch Zugabe von 16%iger Natronlauge konstant gehalten. Gegebenenfalls müssen durch Nebenhydrolyse entstehende Produkte durch Sedimentation beseitigt werden.

Nach Zugabe von etwa 570 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

Man erhält ein hoch transparentes, rotes Interferenzpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem roten Interferenzpigment auf Basis von Glimmer (Iridin 215, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 8

100 g SiO_2 -Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren wird bei 75 °C und pH 4,0 eine $FeCl_3$ -Lösung ($FeCl_3$ -Gehalt: 5,4 %) mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min zugetropft. Der pH-Wert wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten.

Nach Zugabe von etwa 1200 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei 800 °C 30 min geglüht.

30

Man erhält ein leuchtend bronzenfarbenes Effektpigment mit ausgezeichnetem Glanz und hoher Brillanz.

5 Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem bronzenfarbenen Effektpigment auf Basis von Glimmer (Iridin 530, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 9

10 100 g SiO_2 -Plättchen werden in 1500 ml vollentsalztem Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren wird bei 75 °C und pH 4,0 eine Eisenchlorid-Lösung (FeCl_3 -Gehalt: 5,4 %) mit einer Geschwindigkeit von 0,5 ml/min zugetropft. Der pH-Wert wird durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten.
15 Gegebenenfalls müssen durch Nebenhydrolyse entstehende Produkte durch Sedimentation beseitigt werden.

Nach Zugabe von etwa 1375 ml wird das Produkt filtriert, mit vollentsalztem Wasser neutral gewaschen, getrocknet und bei
20 800 °C 30 min geglüht.

Man erhält ein hoch transparentes, rotes Effektpigment mit ausgezeichnetem Glanz.

25 Die coloristischen Daten im Vergleich mit einem weinroten Effektpigment auf Basis von Glimmer (Iridin 534, Hersteller: E. Merck) sind in Tabelle 1 enthalten.

Beispiel 10

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung werden außer 0,2 Gew.-% eines Tensides (Pricol extra, Hersteller: 5 Henkel) zusätzlich 0,2 Gew.-% Methylenblau (Hersteller: E. Merck) zugegeben. Das Gemisch wird wie im Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 Minuten bei 110 °C getrocknet.

10

Man erhält blaue, glänzende SiO_2 -Plättchen mit hoher Transparenz.

Beispiel 11

15

200 g der gemäß Beispiel 7 erhaltenen blauen SiO_2 -Plättchen werden in 2 l vollentsalztem Wasser suspendiert, die Suspension auf 60 °C erwärmt und mit 2 n Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Unter starkem Rühren und Konstanthalten der 20 Temperatur werden 250 ml Natronwasserglaslösung mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/min zudosiert. Die Natronwasserglaslösung wird hergestellt, indem 26 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) mit 224 ml vollentsalztem Wasser verdünnt werden. Durch kontrollierte Zugabe von 25 verdünnter Salzsäure wird bei pH-Wert bei 9 gehalten.

Nach der Beschichtung mit SiO_2 wird das Produkt direkt mit einer reflektierenden Metallocid-Interferenzschicht nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100, 30 Beispiel 1 beschriebenen Verfahren, weiterbeschichtet.

Beispiel 12

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung wird eine wässrige Lösung von Zitronensäure (Hersteller: E. Merck) und CrCl₃ × 6 H₂O (Hersteller: E. Merck) gegeben, um eine Konzentration von 7 % Zitronensäure und 3 % CrCl₃ × 6 H₂O in der Wasserglaslösung zu erhalten. Außerdem werden 3 % Texapon® (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsstoff zugegeben. Das Gemisch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 min bei 110 °C getrocknet. Man erhält glänzende, olivgrüne Plättchen mit hoher Transparenz.

15 Beispiel 13

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung wird eine wässrige Lösung von Natriummethylendiamintetraacetat (Hersteller: E. Merck) und CoCl₂ × 6 H₂O (Hersteller: E. Merck) gegeben, um eine Konzentration von 8 % Natriummethylendiamintetraacetat und 3 % CoCl₂ × 6 H₂O in der Wasserglaslösung zu erhalten. Außerdem werden 3 % Texapon® (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsstoff zugegeben. Das Gemisch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 min bei 110 °C getrocknet. Man erhält glänzende, lilafarbene Plättchen mit hoher Transparenz.

Beispiel 14

Zu der in Beispiel 1 beschriebenen Wasserglaslösung wird eine wässrige Lösung von Weinsäure (Hersteller: E. Merck) und
5 $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ (Hersteller: E. Merck) gegeben, um eine Konzentration von 6 % Weinsäure und 8 % $\text{FeCl}_3 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ in der Wasserglaslösung zu erhalten. Außerdem werden 3 % Texapon® (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsstoff zugegeben. Das Gemisch wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band
10 aufgebracht und verarbeitet. Das nach dem Mahlen in der Labormühle erhaltene Produkt wird 60 min bei 110 °C getrocknet. Man erhält glänzende, bräunlich-gelbe Plättchen mit hoher Transparenz.

15 Beispiel 15

In einer Perlmühle (Dispermat CV; Hersteller: VMA-Getzmann) werden 500 ml einer 3%igen Dispersion von Titandioxid-Partikeln (R506; Hersteller: Sachtleben Chemie; durchschnittliche Teilchengröße: 440 nm) in einer Wasserglaslösung (Natronwasserglas reinst; Hersteller: E. Merck; Verdünnungsverhältnis mit Wasser 1:2,5) hergestellt. Zur besseren Dispergierbarkeit werden 0,5 Gew.-%, bezogen auf Titandioxid eines Stabilisators (HYDROPALAT® 884, Hersteller: Henkel) sowie zur
20 besseren Benetzbarkeit des endlosen Bandes 1 Gew.-%, bezogen auf die fertige Dispersion eines Benetzhilfsmittels (HYDROPALAT® 875, Hersteller: Henkel) zugesetzt.

Die Dispersion wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf ein endloses Band als dünner Film aufgebracht und das Band durch eine Trocknungsstrecke geführt, wo der Film durch Infrarotstrahlen und Heißluft getrocknet wird. Anschließend wird das
5 Band durch ein Säurebad und ein Wasserbad geführt. Beim Verlassen des Wasserbades wird der gelartige Film durch einen Wasserstrahl vom Band abgelöst und in das Wasserbad gespült. Die abgelösten Bruchstücke des Film werden wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet.

10

100 g der aus der Labormühle erhaltenen Plättchen werden in 2,5 l vollentsalztem Wasser suspendiert und nach dem in US 4 086 100, Beispiel 1 beschriebenen Verfahren mit Titan-dioxid in der Rutilform belegt.

15

Man erhält ein hochdeckendes, weißes Pigment mit einem silbernen Glanz.

Beispiel 16

20

12,3 g DPP-Rot (Hersteller: Ciba Geigy), Teilchengröße:
50 nm,
1,2 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
50 g vollentsalztes Wasser und
25 200 g Zirkonperlen (1-2,5 mm)

werden für 90 min bei 2000 U/min gemahlen. Anschließend werden die Perlen gesiebt und die erhaltene Suspension mit 800 ml vollentsalztem Wasser sowie 300 ml Natronwasserglas
30 reinigt (Hersteller: E. Merck) verrührt. Das Gemisch wird,

wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen Plättchen werden bei 110 °C für eine Stunde getrocknet. Man erhält ein glänzendes, rotes Pigment.

5

Beispiel 17

50 g der in Beispiel 16 erhaltenen Plättchen werden in 1 l Wasser suspendiert. Zunächst wird unter kräftigem Rühren bei 10 75 °C und pH 1,8 eine SnCl_4 -Lösung (Herstellung: 5,8 g $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in 7 ml konzentrierter Salzsäure sowie 75 ml Wasser gelöst) mit einer Rate von 0,6 ml/min zudosiert. Anschließend wird die Temperatur auf 90 °C erhöht und der pH auf 1,5 abgesenkt. Während der Zugabe von TiCl_4 -Lösung 15 (TiCl₄-Gehalt = 380 g/l) mit 0,6 ml/min wird der pH jeweils durch Zugabe von verdünnter Natronlauge konstant gehalten.

20 Nach Zugabe von etwa 100 ml TiCl_4 -Lösung erhält man eine silberfarbene Interferenz, nach 195 ml eine rote, nach 275 ml eine blaue und nach 300 ml eine grüne.

25 Die Produkte werden filtriert, gewaschen und getrocknet. Die verschiedenen Interferenzfarbpigmente zeigen blickwinkel-unabhängig die rote Körperfarbe des Substrates und blickwinkelabhängig die Interferenzfarbe durch die TiO_2 -Beschichtung, d.h. einen Farbflopp-Effekt.

30

Koloristische Meßwerte zum Farbflopp-Pigment

Die angegebenen Meßwerte sind CIE-L^{*}A^{*}B^{*} Werte einer 1,7 % Lackkarte auf schwarzem Untergrund. Die Meßgeometrie betrug:
 5 die Interferenzfarbe 70° (Beleuchten) / 95° (Messen) [Glanz],
 die Körperfarbe 45° (Beleuchten) / 90° (Messen).

| | Kolorizanz- | A [*] | B [*] | | A [*] | B [*] |
|----|-------------|----------------|----------------|--------|------------------|----------------|
| | Farbe | | | | | |
| 10 | silber | 70°/95° | 2,8 | -1,9 | 45°/90° | 14,7 |
| | | Glanz | | silber | nach Körperfarbe | rot |
| | rot | 70°/95° | 25,3 | 6,4 | 45°/90° | 21,2 |
| | | Glanz | | rot | nach Körperfarbe | rot |
| 15 | blau | 70°/95° | -12,7 | -11,5 | 45°/90° | 6,4 |
| | | Glanz | | blau | nach Körperfarbe | rot |
| | grau | 70°/95° | -13,0 | 13,9 | 45°/90° | 6,4 |
| | | Glanz | | grün | nach Körperfarbe | rot |

Die erhaltenen Farborte sind in Fig. 3 dargestellt.

20 Beispiel 18

82,2 g DERUSSOL C (Rußdispersion w = 21 %, Hersteller: Degussa) werden mit 300 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) und 680 ml vollentsalztem Wasser verrührt.
 25 Anschließend werden 2,1 g Pricol (Hersteller: Henkel) als Benetzhilfsmittel in der Suspension aufgelöst. Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Titandioxid nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren beschichtet.

Die beschichteten Plättchen werden bei 800 °C unter Schutzgas
geglüht und in bekannter Weise aufgearbeitet. Man erhält in
Abhängigkeit von der Dicke der TiO₂-Interferenzschicht ver-
schiedenfarbige (z.B. silber, gold, rot, blau, grün) Körper-
5 farbenpigmente.

Beispiel 19

115,3 g Eisenoxid-rot (Hersteller: BAYER),
10 3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
600 g vollentsalztes Wasser und
200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemah-
15 len. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit
2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas
reinst (Hersteller: E. Merck) verrührt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem
20 endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen,
roten Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metall-
oxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in
US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben
beschichtet.

25

30

Beispiel 20

115,3 g Eisenoxid-gelb (Hersteller: BAYER),
3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
5 600 g vollentsalztes Wasser und
200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit
10 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas
reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem
endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen,
15 gelben Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metall-
oxiden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in
US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben
beschichtet.

20 Beispiel 21

115,3 g Eisenoxid-schwarz (Hersteller: CRODA)
3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
600 g vollentsalztes Wasser und
25 200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit
2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas
30 reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, schwarzen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metallociden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

5

Beispiel 22

10

115,3 g Chromoxid (Hersteller: CRODA),
3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
600 g vollentsalztes Wasser und
200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

15

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

20

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen, grünen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metallociden nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben beschichtet.

25

30

Beispiel 23

115,3 g Berliner Blau (Hersteller: CRODA)
3,9 g Stabilisator W-22 (Hersteller: Krahn-Chemie),
5 600 g vollentsalztes Wasser und
200 g Zirkonperlen (Durchmesser: 1-2,5 mm)

werden für 1 Stunde bei 3000 U/min in einer Perlmühle gemahlen. Nach dem Absieben der Perlen wird die Suspension mit
10 2250 ml vollentsalztem Wasser und 1140 ml Natronwasserglas
reinst (Hersteller: E. Merck) vermischt.

Die Suspension wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, auf einem
endlosen Band verarbeitet. Die aus der Labormühle erhaltenen,
15 blauen Plättchen werden in Wasser suspendiert und mit Metalloxiden
nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem in
US 4 086 100 beschriebenen Verfahren, auf Interferenzfarben
beschichtet.

20 Beispiel 24

100 g der gemäß Beispiel 1 erhaltenen SiO_2 -Plättchen werden in
einem Gemisch aus
25 1000 ml einer 3%igen Silbernitratlösung,
25 ml einer 40%igen Formalinlösung und
25 ml Methanol

30.

dispergiert. Die Suspension wird über Nacht langsam gerührt, bis alles Silber aus der Lösung auf die SiO_2 -Plättchen abgeschieden worden ist.

5 Die erhaltenen silbergrauen Plättchen werden gewaschen, getrocknet und bei 800 °C geglüht.

Man erhält ein silbergraues Pigment.

10

15

20

25

30

30 25 20 15 10 5

Tabelle 1

| | 45°/0° s. U. | | Glanz I. s. U. | | 45°/0° w. U. | | rel. Glanz | | Deckvermögen |
|--|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | L* | a* | L* | a* | L* | a* | b* | | |
| SiO ₂ -Coated Silver Types (Beispiel 5) | | | | | | | | | |
| SiO ₂ -Silver Iridin 130 | 32.9 39.9 | -1.6 -2.5 | -7.9 -6.4 | 83.2 82.1 | +2.6 +1.2 | -8.3 -5.4 | 80.2 80.4 | -1.6 -0.4 | +5.3 +5.6 |

SiO₂-Coated Silver Types (Beispiel 5)

| | | | | | | | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|--------------|
| SiO ₂ -Silver Iridin 130 | 32.9 39.9 | -1.6 -2.5 | -7.9 -6.4 | 83.2 82.1 | +2.6 +1.2 | -8.3 -5.4 | 80.2 80.4 | -1.6 -0.4 | +5.3 +5.6 |
| SiO ₂ -Yellowish Gold Iridin 207 | 32.5 46.5 | -2.9 -2.5 | +6.5 +6.2 | 81.2 77.6 | -1.3 -0.4 | +24.7 +20.9 | 81.7 83.8 | +2.1 -0.5 | -9.7 -3.0 |

SiO₂-Yellowish Gold (Beispiel 6)

| | | | | | | | | | |
|--|--------------|---------------|--------------|--------------|----------------|----------------|--------------|---------------|--------------|
| SiO ₂ -Yellowish Gold Iridin 207 | 32.5 46.5 | -2.9 -2.5 | +6.5 +6.2 | 81.2 77.6 | -1.3 -0.4 | +24.7 +20.9 | 81.7 83.8 | +2.1 -0.5 | -9.7 -3.0 |
| SiO ₂ -Red Iridin 215 | 32.3 32.4 | +5.5 +10.2 | -3.5 -2.8 | 71.3 62.6 | +31.2 +27.6 | -3.4 -2.5 | 86.5 88.3 | -11.4 -7.4 | +2.7 +4.2 |

SiO₂-Red (Beispiel 7)

| | | | | | | | | | |
|--|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ -Red Iridin 215 | 32.3 32.4 | +5.5 +10.2 | -3.5 -2.8 | 71.3 62.6 | +31.2 +27.6 | -3.4 -2.5 | 86.5 88.3 | -11.4 -7.4 | +2.7 +4.2 |
| SiO ₂ -Bronze Iridin 530 | 20.7 37.3 | +13.6 +11.9 | +26.7 +24.7 | 65.9 80.8 | +26.3 +13.2 | +37.9 +27.9 | 38.9 64.9 | +23.3 +23.8 | +43.7 +32.4 |

SiO₂-Bronze (Beispiel 8)

| | | | | | | | | | |
|--|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ -Bronze Iridin 530 | 20.7 37.3 | +13.6 +11.9 | +26.7 +24.7 | 65.9 80.8 | +26.3 +13.2 | +37.9 +27.9 | 38.9 64.9 | +23.3 +23.8 | +43.7 +32.4 |
| SiO ₂ -Wine Red Iridin 534 | 14.4 23.9 | +19.5 -21.9 | +13.7 +16.5 | 51.9 58.9 | +36.3 +33.8 | +4.8 +9.0 | 38.2 44.5 | +34.8 +32.4 | +41.9 +29.6 |

SiO₂-Wine Red (Beispiel 9)

| | | | | | | | | | |
|--|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| SiO ₂ -Wine Red Iridin 534 | 14.4 23.9 | +19.5 -21.9 | +13.7 +16.5 | 51.9 58.9 | +36.3 +33.8 | +4.8 +9.0 | 38.2 44.5 | +34.8 +32.4 | +41.9 +29.6 |
| SiO ₂ -Wine Red Iridin 534 | 14.4 23.9 | +19.5 -21.9 | +13.7 +16.5 | 51.9 58.9 | +36.3 +33.8 | +4.8 +9.0 | 38.2 44.5 | +34.8 +32.4 | +41.9 +29.6 |

s.U. = schwarzer Untergrund w.U. = weißer Untergrund Glanz I. = Glanzwinkel

Patentansprüche

5

1. Plättchenförmiges Pigment mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen Bestandteil enthalten kann, dadurch gekennzeichnet, daß der zusätzliche Bestandteil ein lösliches oder nichtlösliches Farbmittel ist und daß zur Erzielung des Glanzes die Matrix zumindest auf einer Seite mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist.
2. Pigment nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente anorganische Matrix aus Siliciumdioxid, Silikat, Boroxid, Borat, Aluminiumoxid, Aluminat oder Gemischen derselben besteht.
3. Pigment nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Matrix mit Netzwerkbildnern bzw. Netzwerkwandlern modifiziert ist.
4. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganische Matrix zur Glättung der Oberfläche Bariumsulfat enthält.

30

5. Pigment nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumsulfat in einer Menge von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 Gew.-% bis 25 Gew.-%, im unbeschichteten Substrat enthalten ist.
- 10 6. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtlösliche Farbmittel ein organisches oder anorganisches Pigment ist.
- 15 7. Pigment nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Pigment ein Azopigment, ein Anthrachinon-Pigment, ein Indigo- oder Thioindigo-Derivat, ein Diketo-Pyrrolo-Pyrrol-Pigment, ein Perylen-Pigment oder ein Phthalocyanin-Pigment ist.
- 20 8. Pigment nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das anorganische Pigment Ruß, Titandioxid, Eisenoxid, Chromdioxid, Cobaltoxid oder ein Mischoxid ist.
- 25 9. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche Farbmittel eine lösliche Metallverbindung, die zu einem farbgebenden Metalloxid führt, oder ein lösliches organisches Pigment ist.
- 30 10. Pigment nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das farbgebende Metalloxid Eisenoxid, Chromoxid oder Kobaltoxid ist.

11. Pigment nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das lösliche organische Pigment ein in Lauge löslicher Hydroxyanthrachinonfarbstoff oder ein saurer Azofarbstoff ist.

5

12. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die als reflektierende Schicht ausgebildete Metallschicht aus Silber, Gold, Palladium, Platin, Aluminium, Chrom oder Kupfer besteht.

10

13. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die als reflektierende Schicht ausgebildete Metalloxidschicht aus Chromoxid, Titandioxid, Eisenoxid oder einem Gemisch derselben besteht und zur Erzielung von Interferenzfarben dient.

15

14. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 5 und 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der plättchenförmigen Matrix und einem Farbmittel besteht.

20

15. Pigment nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß auf die reflektierende Schicht oder die Matrix weitere Schichten für spezielle physikalische und/oder chemische Anforderungen aufgebracht sind.

25

16. Verfahren zur Herstellung eines plättchenförmigen Pigmentes mit hohem Glanz und hohem Deckvermögen oder hoher Transparenz, bestehend aus einer transparenten, anorganischen, plättchenförmigen Matrix, die einen zusätzlichen

30

Bestandteil enthalten kann und die mit einer oder mehreren dünnen, transparenten oder semitransparenten reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt ist, wobei

5

- der Precursor des Matrixmaterials als dünner Film auf ein endloses Band aufgebracht wird,
- der flüssige Film durch Trocknung verfestigt wird,
- im verfestigten Film die Matrix durch eine chemische Reaktion aus dem Precursor entwickelt wird,
- die entstandene Schicht anschließend vom Trägermedium getrennt und gewaschen wird und
- die Partikel gegebenenfalls getrocknet, geäglüht, gemahlen und klassiert werden,

15

dadurch gekennzeichnet, daß der durch Trocknung verfestige Film anschließend mit einer Säure behandelt wird und die erhaltenen Filmpartikel mit einer oder mehreren reflektierenden Schichten aus Metalloxiden oder Metallen belegt werden.

20

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Precursor Lösungen von anorganischen oder organischen Verbindungen der Metalle Aluminium, Silicium, Kalium oder Natrium mit Boraten, Chloride, Aluminaten, Poly- bzw. Metaphosphaten, Silikaten oder Gemischen derselben eingesetzt werden.

25

18. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Precursor Wasserglas ist.

30

19. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß dem Precursor Netzwerkbildner bzw. Netzwerkwandler in Form löslicher Salze zugesetzt werden.
- 5 20. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß zur Glättung der Oberfläche der Matrix dem Precursor Bariumsulfat zugesetzt wird.
- 10 21. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Aufbringen oder beim Aufbringen auf das endlose Band feine Partikel eines organischen oder anorganischen Pigmentes im Precursor dispergiert werden.
- 15 22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierte Menge an Pigmentpartikeln 0,01 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Precursor beträgt.
- 20 23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Dispersion aus den Pigmentpartikeln und dem Precursor in einer Perlmühle hergestellt wird.
- 25 24. Verfahren nach den Ansprüchen 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Precursor zusammen mit der wässrigen Lösung einer Metallverbindung und/oder mit einem löslichen organischen Pigment auf das endlose Band aufgebracht wird.
- 30 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindung durch einen Komplexbildner maskiert ist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Komplexbildner Zitronensäure, Weinsäure oder EDTA ist.
- 5 27. Verfahren nach den Ansprüchen 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Metallverbindungen im Precursor 0,01 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, beträgt.
- 10 28. Verwendung der Pigmente nach den Ansprüchen 1 bis 15 in Formulierungen wie Lacken, Druckfarben, Kosmetika oder Kunststoffen oder als Korrosionsschutzmittel.

15

20

25

30

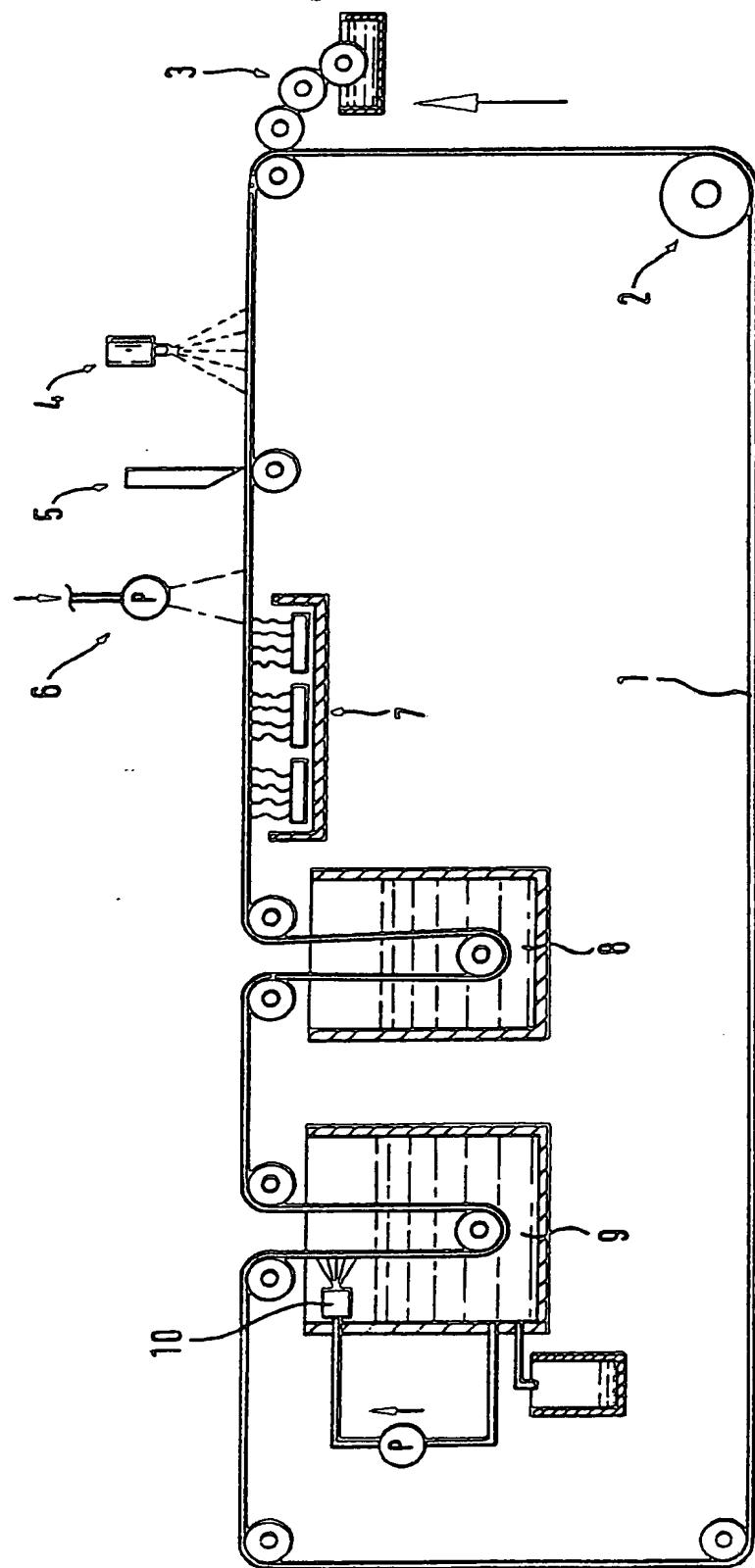


Fig. 1

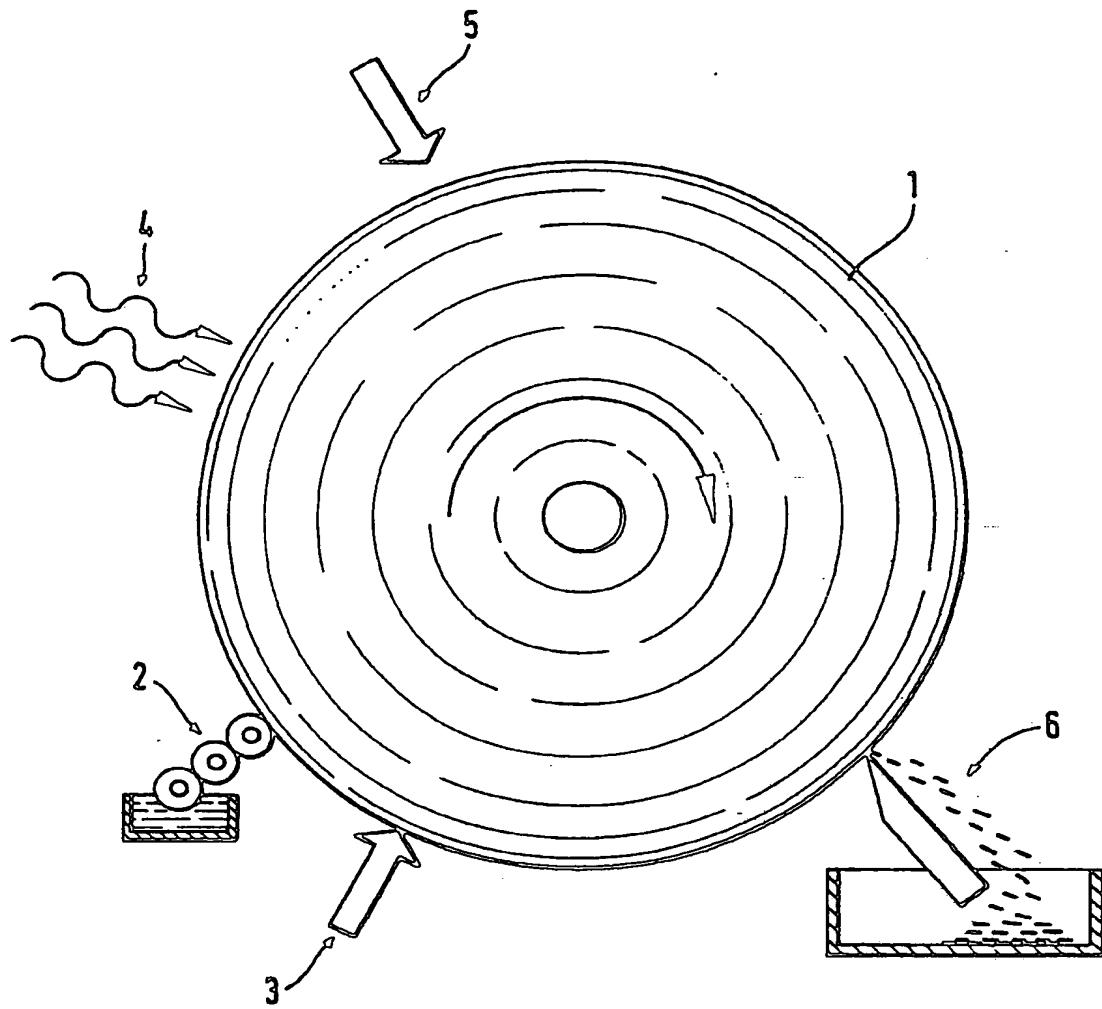
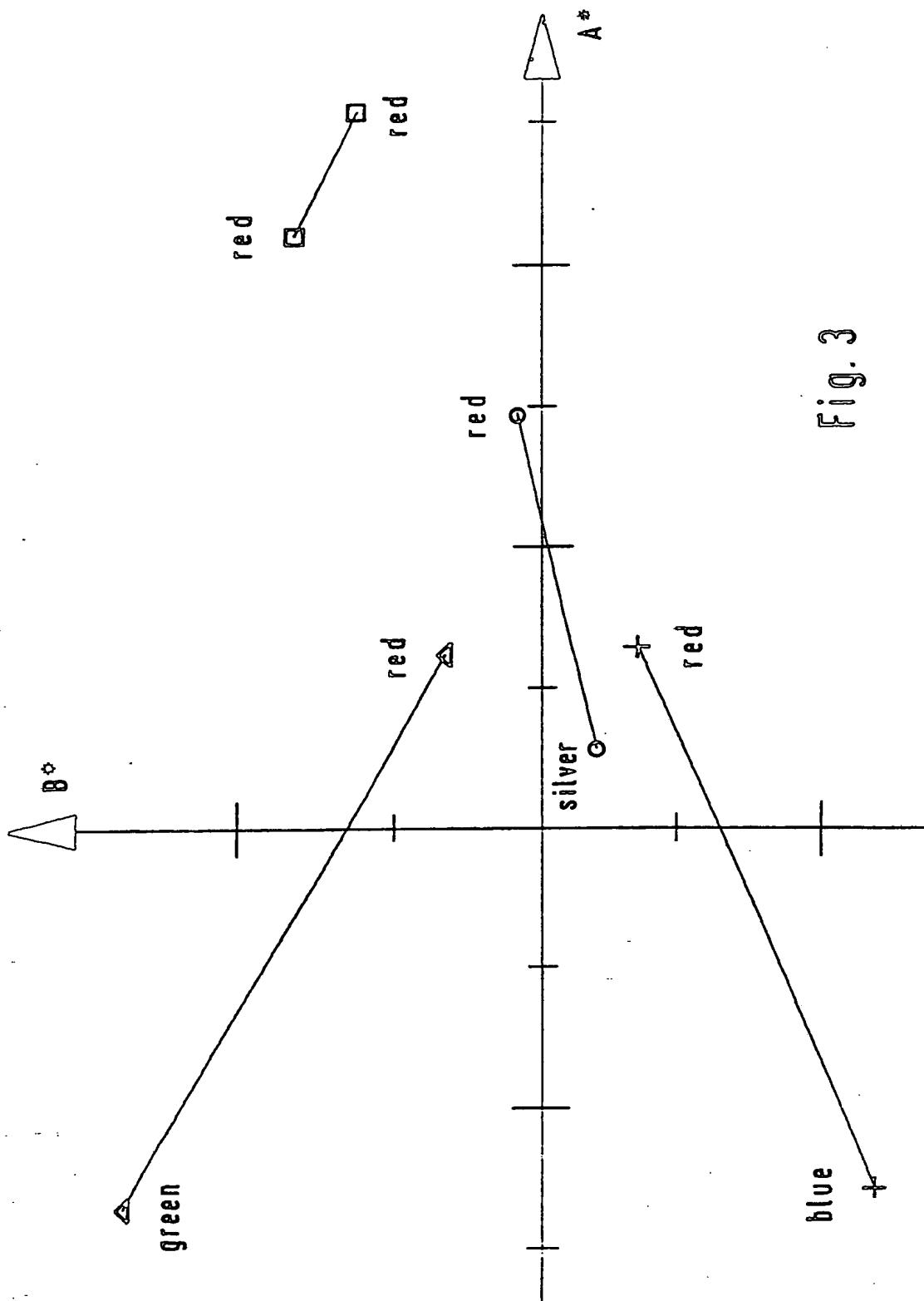


Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP92/02351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.: 5 C09C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.: 5 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ^a | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------------------|--|-----------------------|
| A | FR,A,1 581 309 (MAY & BAKER) 12 September 1969 & US,A,3 767 443 cited in the application ----- | |
| A | EP,A,0 266 248 (RHONE-POULENC) 4 May 1988 ----- | |
| P,A | EP,A,0 484 108 (TOYOTA JIDOSHA) 6 May 1992 cited in the application ----- | |
| A | FR,A,1 273 230 (JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN.) 6 October 1961 & US,A,3 138 475 cited in the application ----- | |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "B" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 04 December 1992 (04.12.92)

Date of mailing of the international search report

22 December 1992 (22.12.92)

Name and mailing address of the ISA/

EUROPEAN PATENT OFFICE
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9202351
SA 65310

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/12/92

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | Publication date |
|--|------------------|--|--|--|
| FR-A-1581309 | 12-09-69 | BE-A- CH-A- DE-A- GB-A- NL-A- US-A- US-A- | 720539 550237 1792478 1237866 6812731 3627553 3767443 | 06-03-69 14-06-74 18-11-71 30-06-71 11-03-69 14-12-71 23-10-73 |
| EP-A-0266248 | 04-05-88 | FR-A- AU-B- AU-A- JP-A- JP-A- JP-B- JP-A- US-A- | 2605012 608542 7949487 3114059 3115214 3029265 63258957 5074917 | 15-04-88 11-04-91 14-04-88 15-05-91 16-05-91 23-04-91 26-10-88 24-12-91 |
| EP-A-0484108 | 06-05-92 | JP-A- JP-A- JP-A- CA-A- | 4268380 4268383 4173955 2054618 | 24-09-92 24-09-92 22-06-92 03-05-92 |
| FR-A-1273230 | | CH-A- DE-B- GB-A- | 421351 1136042 909084 | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 92/02351

Internationales Aktenzeichen

I. KLASSEKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)⁶

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C09C1/00

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierte Mindestpräfstoff ⁷

| Klassifikationssystem | Klassifikationssymbole |
|-----------------------|------------------------|
| Int.Kl. 5 | C09C |

Recherchierte nicht zum Mindestpräfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen⁸III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹

| Art. ¹⁰ | Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹² | Betr. Anspruch Nr. ¹³ |
|--------------------|---|----------------------------------|
| A | FR,A,1 581 309 (MAY & BAKER) 12. September 1969 & US,A,3 767 443 in der Anmeldung erwähnt --- | |
| A | EP,A,0 266 248 (RHONE-POULENC) 4. Mai 1988 --- | |
| P,A | EP,A,0 484 108 (TOYOTA JIDOSHA) 6. Mai 1992 in der Anmeldung erwähnt --- | |
| A | FR,A,1 273 230 (JENAER GLASWERK SCHOTT & GEN.) 6. Oktober 1961 & US,A,3 138 475 in der Anmeldung erwähnt ----- | |

⁶ Besondere Kategorien von nagegebenen Veröffentlichungen¹⁰:^{"A"} Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist^{"E"} älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist^{"L"} Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungssystem einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)^{"O"} Veröffentlichung, die sich auf eine zivilelle Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht^{"P"} Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist^{"T"} Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist^{"V"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder nur erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden^{"W"} Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist^{"a"} Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses des internationalen Recherche

04. DEZEMBER 1992

Abschlußdatum des internationalen Recherchenberichts

22. 12. 92

Internationales Recherchenbehörde

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

VAN BELLINGEN I.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202351
SA 65310

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04/12/92

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|----------|-------------------------------|
| FR-A-1581309 | 12-09-69 | BE-A- | 720539 | 06-03-69 |
| | | CH-A- | 550237 | 14-06-74 |
| | | DE-A- | 1792478 | 18-11-71 |
| | | GB-A- | 1237866 | 30-06-71 |
| | | NL-A- | 6812731 | 11-03-69 |
| | | US-A- | 3627553 | 14-12-71 |
| | | US-A- | 3767443 | 23-10-73 |
| EP-A-0266248 | 04-05-88 | FR-A- | 2605012 | 15-04-88 |
| | | AU-B- | 608542 | 11-04-91 |
| | | AU-A- | 7949487 | 14-04-88 |
| | | JP-A- | 3114059 | 15-05-91 |
| | | JP-A- | 3115214 | 16-05-91 |
| | | JP-B- | 3029265 | 23-04-91 |
| | | JP-A- | 63258957 | 26-10-88 |
| | | US-A- | 5074917 | 24-12-91 |
| EP-A-0484108 | 06-05-92 | JP-A- | 4268380 | 24-09-92 |
| | | JP-A- | 4268383 | 24-09-92 |
| | | JP-A- | 4173955 | 22-06-92 |
| | | CA-A- | 2054618 | 03-05-92 |
| FR-A-1273230 | | CH-A- | 421351 | |
| | | DE-B- | 1136042 | |
| | | GB-A- | 909084 | |